

## 7. 要 約

(i) 酸及びアルカリ水溶液の稀釈ないし混合溶液の H 関係式は各単成分溶液のそれ等を加成して得られる。——こゝで水は濃度 0 の溶液と見なす。

(ii) 関連ある慣用諸式は何れも上記の H 関係式に帰納せられる。以上 (10, 30; 1948)

## pH 測定に依る $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の 定量豫備実験について

藤 木 二 與

### 1. 序

酸アルカリ混合水溶液の稍複雑なる H 関係式を 定量分析に試用する 意味で 標題の 実験を行つた。

### 2. 方 針

- (i)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  の溶液を  $\text{NH}_4\text{OH}$  と  $\text{H}_3\text{PO}_4$  との混合溶液と見る。
- (ii) 試料は常法で定量しその結果を基準にする。
- (iii) 試料から既知濃度 (C) の溶液群をつくり 各について 近似 pH を算出し、之等で  $\log C - \text{pH}$  の参考グラフを作製し、之によつて測定結果を概観する。
- (iv) pH の測定を quinhydrone 電極で行う。

### 3. 算用諸式、諸恒数及び諸グラフ

$$(i) \quad H - \frac{W}{H} - C_C \cdot f_C(H) = 0; \quad W = 0,316 \times 10^{-15} \quad (10^\circ\text{C})$$

$C_C = \text{H}_2\text{CO}_3$  の濃度;  $f_C(H) = \text{H}_2\text{CO}_3$  の電離度,

$$K_1 = 3.5 \times 10^{-7}, \quad K_2 = 6.3 \times 10^{-11}$$

$$(ii) \quad H - \frac{W}{H} - C_C \cdot f_C(H) - C_{\text{HCl}} = 0; \quad C_{\text{HCl}} = \text{HCl} \text{ の濃度}$$

$$(iii) \quad H - \frac{W}{H} - C_C \cdot f_C(H) - C_0 \cdot f_0(H) = 0;$$

$C_0 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  の濃度,

$f_0(H) = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  の電離度,  $K_1 = 6.5 \times 10^{-2}$ ,

$$K_2 = 6.1 \times 10^{-5}$$

$$(iv) \quad H - \frac{W}{H} - C_C \cdot f_C(H) - C_{\text{HCl}} - x \cdot f_P(H) + y \cdot f_N(H) = 0;$$

$x = \text{H}_3\text{PO}_4$  の濃度,

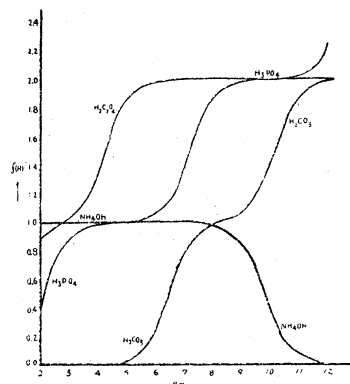
$f_P(H) = \text{H}_3\text{PO}_4$  の電離度,  $K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$ ,

$$K_2 = 6.3 \times 10^{-8}, \quad K_3 = 3.6 \times 10^{-13}$$

$y = \text{NH}_4\text{OH}$  の濃度,  $f_N(H) = \text{NH}_4\text{OH}$  の電離度,

$$K = 1.75 \times 10^{-5}$$

グ ラ フ 1



$$(v) \quad H - \frac{W}{H} - C_C \cdot f(H) - C_0 \cdot f_0(H) - x \cdot f_P(H) + y \cdot f_N(H) = 0$$

(vi)  $f_C(H)-pH$ ,  $f_P(H)-pH$ ,  $f_N(H)-pH$ ,  $f_0(H)-pH$  の各グラフ (グラフ 1)

#### 4. 試料 $\{(NH_4)_2HPO_4=132,1\}$ の常法に依る分析結果

$NH_3$ ; Kjeldahl 法により 21.00% (理論値 26.75%)

$P_2O_5$ ; 重量法により 56.80% (理論値 53.7%)

試料 132,1 gr は  $H_3PO_4$  の 1.06 mol,  $NH_4OH$  の 1.57 mol を含み ( $H_3PO_4$  mol 数) : ( $NH_4OH$  mol 数) = 1; 1.48

#### 5. 溶 媒

各溶液群は充分に稀く, 又  $pH < 8$ , 且つ最大濃度比は 100 以上ならしめたい, 卑近な溶媒数例に於ける純  $(NH_4)_2H \cdot PO_4$  の濃度と  $pH$  との関係を概算した結果は次表の如し。(第 1 表)

第 1 表

No.	溶 媒 \ PH	3	4	5	6	7	8
1	水	—	—	—	—	— $\infty$	—
2	0.001 m-HCl	—	$8.9 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$1.61 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$
3	0.0001 m-HCl	—	—	$9.1 \times 10^{-5}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$
4	0.001 m-HAc		$4.84 \times 10^{-5}$	$6.32 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$
5	0.001 m- $H_2C_2O_4$	$3.3 \times 10^{-4}$	$1.27 \times 10^{-3}$	$1.84 \times 10^{-3}$	$1.86 \times 10^{-3}$	$3.18 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$

以上から No. 2 (2) (3) 及 (5) の溶媒を試用した。

#### 6. $\log C-pH$ 参考グラフの作製

(i) 約 0.001 mol-HCl に於ける試料溶液群について  $\log C-pH$  参考グラフを次の要領で作製した。

(a) 使用蒸溜水の  $pH$  を測定し  $pH < 7$  の原因を溶存  $H_2CO_3$  と見做して 3(i) のから  $C_c$  を求めた。

(b) この蒸溜水で約 0.001 mol-HCl をつくり  $pH$  を測定し 3(ii) で  $C_{HCl}$  を定めた。

(c) 3(iv) に以上の結果及び  $x=C$ ,  $y=1.48C$  を代入し, 種々の  $H$  に対応する夫々の  $C$  を求めて  $\log C-pH$  参考グラフを作った。

(ii) 約 0.0001 mol-HCl 及び約 0.001 mol- $H_2C_2O_4$  についても上に準じてグラフをつくった。

之等のグラフは 8 のグラフ 2, 3 及び 4 である。

#### 7. $pH$ の 測 定

(i) 1 normal-Calomel 電極を比較電極とする quinhydrin 電極を用いた。

(ii) 緩衝溶液で補正を行つた——pH 2.2 ないし 3.8 には HCl+K-biphtalate, 4.2 ないし 6.2 には K-biphtalate+NaOH を用いた。

(iii) 電位差 E の平衡を期する爲めに各回約 5 分時を與えた。

(iv) pH-E 関係式次の如し。

$$\text{pH} = 7.775 - 18.67 E$$

$$\text{後に } \text{pH} = 8.367 - 19.11 E$$

(v) 測定は  $7^\circ \sim 10^\circ \text{C}$  間で行つた。

## 8. 測定結果及び考察

(i) 各溶液群に関する濃度 C と測定 pH の数値表、之等を log C-pH 点として夫々の log C-pH 参考グラフに記入した図、及び各群に関して測定 pH から計算した濃度数値例によつて考察を試みる——計算は A 及び B は 3 の (iv) に、C は (v) に依る聯立方程式で行つた。

A : 約 0.001 mol-HCl を溶媒とした場合 (第 2 表及びグラフ 2)

計算濃度例

No. ⑤; 基準値  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1.06 \times 10^{-3}$   $\text{NH}_4\text{OH} = 1.57 \times 10^{-3}$

No. ⑤ と ⑪ より .....  $1.103 \times 10^{-3}$  .....  $1.48 \times 10^{-3}$

No. ⑤ と ⑫ より .....  $1.045 \times 10^{-3}$  .....  $1.43 \times 10^{-3}$

No. ⑤ と ⑧ より .....  $0.227 \times 10^{-3}$  .....  $0.674 \times 10^{-3}$

No. ⑨; 基準値 .....  $3.71 \times 10^{-3}$  .....  $5.5 \times 10^{-3}$

No. ⑨ と ⑩ より .....  $4.4 \times 10^{-3}$  .....  $6.1 \times 10^{-3}$

第 2 表

No.	C	log C	E	PH
	蒸 溜 水		0.1465	5.040
	約 0.001 m-HCl		0.2625	2.875
3	$1.06 \times 10^{-4}$	-3.975	0.2630	2.865
4	$1.06 \times 10^{-4}$	-3.975	0.2620	2.885
5	$1.06 \times 10^{-3}$	-2.975	0.2520	3.076
6	$1.58 \times 10^{-3}$	-2.799	0.2150	3.765
7	$2.12 \times 10^{-3}$	-2.584	0.2105	3.845
8	$3.18 \times 10^{-3}$	-2.498	0.1045	5.825
9	$3.71 \times 10^{-3}$	-2.431	0.0860	6.169
10	$4.24 \times 10^{-3}$	-2.373	0.0773	6.332
11	$6.36 \times 10^{-3}$	-2.197	0.0750	6.365
12	$7.42 \times 10^{-3}$	-2.130	0.0675	6.515

註 No. 1, 2, を欠く

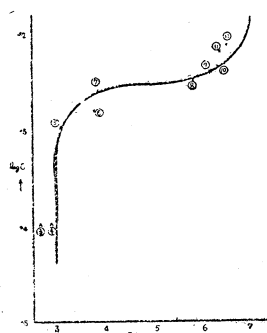
$$\text{PH} = 7.775 - 18.67 E$$

No. ⑦ と ⑧ より .....  $6.08 \times 10^{-4}$  .....  $7.83 \times 10^{-4}$

No. ⑦ と ⑨ より .....  $7.45 \times 10^{-4}$  .....  $10.0 \times 10^{-4}$

No. ⑥; 基準値 .....  $4.24 \times 10^{-4}$  .....  $6.38 \times 10^{-4}$

グラフ 2



(a) ⑤, ⑪, ⑫よりの組は基準値に近い値を與える。

(b) ⑤, ⑧, ⑨, ⑩よりの組は上よりも劣る。

(c) その他の組は著しく異つた値を示す。

(d) ⑤と⑩, ⑤と⑫は参考グラフの勾配中庸の位置に近く、又濃度比も比較的大である。

B : 約 0.0001 mol-HCl を溶媒とした場合 (第 3 表及びグラフ 3)

計算濃度例

No. ⑦; 基準値,  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 6.36 \times 10^{-4}$

$\text{NH}_4\text{OH} = 9.42 \times 10^{-4}$

No. ⑥ と ⑧ より	$4.1 \times 10^{-4}$	$5.74 \times 10^{-4}$
No. ⑥ と ⑨ より	$3.95 \times 10^{-4}$	$5.52 \times 10^{-4}$
No. ⑥ と ⑦ より	$2.65 \times 10^{-4}$	$4.33 \times 10^{-4}$

第 3 表

No.	C	log C	E	PH
	蒸 溜 水		0.1465	5.040
	約 0.0001 m-HCl		0.2105	3.842
1	$1.06 \times 10^{-5}$	-4.975	0.2055	3.945
2	$4.24 \times 10^{-5}$	-4.373	0.2070	3.909
3	$8.48 \times 10^{-5}$	-4.072	0.2065	3.900
4	$1.06 \times 10^{-4}$	-3.975	0.192	4.188
5	$2.12 \times 10^{-4}$	-3.674	0.156	4.860
6	$4.24 \times 10^{-4}$	-3.373	0.135	5.253
7	$6.36 \times 10^{-4}$	-3.197	0.093	6.049
8	$8.48 \times 10^{-4}$	-3.072	0.082	6.245
9	$1.06 \times 10^{-3}$	-2.975	0.057	6.423
10	$1.06 \times 10^{-2}$	-1.975	0.067	6.525

註 PH=7.775-18.67 E

No. ⑦ 基準値 .....  $1.06 \times 10^{-2}$  .....  $1.57 \times 10^{-2}$ No. ⑦ と ⑤ より .....  $0.665 \times 10^{-2}$  .....  $1.04 \times 10^{-2}$ No. ⑦ と ④ より .....  $0.14 \times 10^{-2}$ 

第 4 表

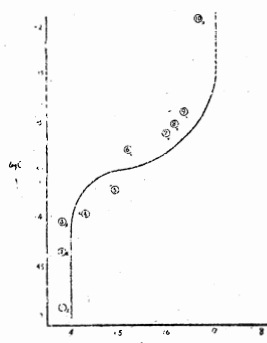
No.	C	log C	E	PH
	蒸 溜 水		0.130	5.886
	約 0.001m-H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0.275	3.107
1	$1.06 \times 10^{-5}$	-4.975	0.276	3.117
2	$1.06 \times 10^{-4}$	-3.975	0.271	3.197
3	$1.06 \times 10^{-3}$	-2.975	0.260	3.397
4	$2.12 \times 10^{-3}$	-2.674	0.243	3.717
5	$4.24 \times 10^{-3}$	-2.373	0.145	5.592
6	$6.36 \times 10^{-3}$	-2.197	0.091	6.637
7	$1.06 \times 10^{-2}$	-1.975	0.074	6.962

註 PH=8.367-19.11 E

(b) 定測した logC-pH 点が不規則的配置をなした理由の一つは同群溶液についての pH 測定を連続的に行い得なかつた事にある様である。

(c) 定測した 2 個の logC-pH 点はそのグラフの中庸勾配範囲にあり且つ 2 点間の距離が大なるとき之等 2 点の組は良好なる結果を與える。

グラフ 3



(a); ⑦, ⑧, ⑨よりの組は比較的良好な結果を與える。

(b); ⑥, ⑦, ⑧, ⑨よりの組は上より劣る。

(c); ⑦, ⑧, ⑨は何れも基準グラフの中庸傾斜位置に近い。

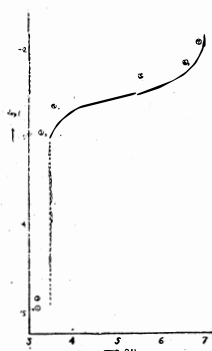
C. 約 0.001molH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を溶媒とした場合 (第 4 表及びグラフ 4)

計算濃度例

No. ③; 基準値; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>= $1.06 \times 10^{-3}$ ,  
NH<sub>4</sub>OH= $1.57 \times 10^{-3}$

No. ③ と ⑤ より .....  $0.936 \times 10^{-3}$  .....  $1.33 \times 10^{-3}$

グラフ 4



(a); ③, ⑤, ⑥, ⑦よりの組は比較的良好な結果を示す。

(b); ③と⑤, ③と⑥, ③と⑦等が⑤と⑥, ⑥と⑦, ⑦と⑤等よりもよい結果を與える。又前者の方が後者より濃度比大である。

(ii) 以上全体を通過して

(a) 測定 pH による logC-pH 点から予想されるグラフは参考グラフに近似なるものと思われる。

## 9. 要 約

(i) 酸アルカリの混合水溶液の少々複雑なるH関係式——3の(iv)又は(v)——は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の近似定量に適用し得る様である。

(ii) 特に, (a),  $\log C - \text{pH}$  graph の中庸勾配範囲を拡大する様な溶媒を求め, (b), 同一温度についての熱力学的電離恒数を採用し, (c) その温度に於いて pH 測定を精確に行うことによつてよりよき結果が期待される。

(iii) 主要操作が pH 測定のみであるから一種の迅速定量法としても着目検討せらるべき様である。

本実験に協力されし安川三郎氏, 神田陸夫氏に謝意を表する。(3, 31, 1949)

## 電撃精錬法の沿革に就て

鳥 取 孝 太 郎

## (1) 緒 言

電撃精錬法<sup>1)</sup>は高圧高周波電流に依る「原鉄処理法」<sup>2)</sup>を日本高周波重工業株式会社に於て, 工業的生産化を企図せられたるもので, 記載するものは筆者の関係研究に従事したる同社富山工場電気試験所に於て行われた工業的生産の沿革である。

本法は製鋼原料の質的に量的に貧困な我國に於て高爐に不適當な貧鉄処理, 即ち砂鉄精錬を目途とした特殊製鉄法<sup>3)</sup>の一方式である。この高周波に依る生産過程は凡そ二年間の短期間で爾來低周波即ち常用周波を用いて現在に至る。低周波に依る生産過程は凡そ八年間を経運営上或は経済的に或は技術的に幾多の難関に逢着し乍ら, 生産即研究, 研究即生産逐次能く之を克服し数度に亘り電撃爐の大改造を断行し, 遂に良く質的に, 量的に安定せる鉄鋼一貫作業体制を確立し得, 製鋼原鉄の工業的生産方式を実現し, 電力使用の合理化と生産増強に寄與<sup>4)</sup>したる事は周知の通りである。

## (2) 高 周 波 法 (自12年10月至14年10月)

高周波法<sup>5)</sup>は貧鉄即ち粉鉄或は砂鉄に還元作用を呈する物質例えば石炭, コークス等を混在せしめて, 不連続的電導性を帯びしめたる混合資料に, 高圧高周波電流を直接導通すれば, その電流効果<sup>6)</sup>に依り超貧鉄さえも容易に還元し得還元処理が極めて短時間に容易に行われる。

之を基礎とした工業的生産方式の電氣的接続図は第一図の通りである。即ち60°C 3.3 KV の高圧を50 KV に昇圧し, 之を瞬滅火花式高周波発振装置に與え, 30 KC 程度の高周波電圧を発振せしめる。此の電圧を混合資料を装入したるコンクリート製の開放爐所謂電撃爐の両端

第一図 接 続 方 式 図

